I.

Untersuchungen geschmolzener Pikrate

II.

Leitfähigkeitsmessungen von Pikraten in Wasser bei 18° C.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Emil-Joachim Birr

aus Stolp i. P.

Rostock

Rats- und Universitäts-Buchdruckerei Adlers Erben, G. m. b. H.

1927

Referent: Herr Professor Dr. Walden

Meinen Eltern!

I. Untersuchungen geschmolzener Pikrate.

Das Ziel der vorliegenden Experimentalarbeit war die möglichst systematische Erforschung des Verhaltens geschmolzener Salze in bezug auf Dichte, Leitfähigkeit und Viskosität*). Die zahlreichen Untersuchungen[1]), die auf dem Gebiet der geschmolzenen Salze vorliegen, beschäftigen sich fast ausschließlich mit anorganischen Salzen, die infolge ihres hohen Schmelzpunktes der Untersuchung große Schwierigkeiten in den Weg legen und für Präzisionsmessungen kostspielige Apparaturen erfordern. Da die Untersuchung bei möglichst niedrigen Temperaturen ausgeführt werden sollte, so wurden als Material dieser Experimentalarbeit organische Salze gewählt, über deren Verhalten im Schmelzfluß bis jetzt nur wenige Arbeiten vorliegen. Als erster untersuchte Schall[2]) die Leitfähigkeit von einigen homologen Alkylchinoloniumtrijodiden. Später bestimmte Walden[3]) neben der Leitfähigkeit, Dichte und Viskosität die Oberflächenspannung einer Reihe substituierter Ammoniumhalogenide und -nitrate.

Die als Basis dieser Untersuchung gewählte Stoffklasse waren substituierte Ammoniumpikrate. Sie zeichnen sich durch niedrigen Schmelzpunkt und leichte Reindarstellung

*) Eine ausführliche Mitteilung der in dieser Arbeit erhaltenen Resultate erscheint demnächst in der Zeitschrift für physikalische Chemie. Vgl. auch Anmerkung [26]) Seite 14.

[1]) Vgl. besonders die Arbeiten von Arndt, Biltz und Lorenz und die zusammenfassenden Darstellungen in Lorenz' „Elektrolyse geschmolzener Salze" 1908—18 und Lorenz und Kaufler „Elektrochemie geschmolzener Salze" 1909.

[2]) Schall, Z. f. Elektrochem. **14**, 387 (1908).

[3]) Walden, Bull. Acad. Scienses. Pétersbourg [6]. Bd. 8, 405 (1914).

aus. Auch schien es interessant, durch den Aufbau möglichst vieler Glieder dieser einen Stoffklasse, deren Zahl allerdings durch die Forderung des niedrigen Schmelzpunktes und die Zersetzlichkeit der Pikrate bei höheren Temperaturen beschränkt wurde, Material über den Einfluß des Substitutionsgrades und über Isomerieerscheinungen beizubringen.

Apparaturen und Meßverfahren.

a) Die Bestimmung der spezifischen Volume.

Die Bestimmung der Dichte geschmolzener Salze wurde von Tammann und Brunner[4]), Lorenz, Frei und Jabs[5]), Arndt und Gessler[6]), Jaeger[7]) und anderen Autoren nach der Auftriebsmethode mit Hilfe der Mohr-Westphalschen Wage ausgeführt. Diese Methode kam für die vorliegende Untersuchung nicht in Frage, da sie zu große Mengen Salz erfordert. Wegen der Kosten der Ausgangsmaterialien und der Möglichkeit einer Explosion mußten die zur Untersuchung verwandten Mengen Salz möglichst niedrig gehalten werden.

Die Bestimmung der spezifischen Volume wurde daher mit einem Dilatometer ausgeführt. Das Dilatometer wurde aus Jenaer Geräteglas 20 angefertigt. Es bestand aus zwei Schenkeln, die von Kapillaren von ca. 1 mm Durchmesser gebildet wurden, und zwischen denen ein eiförmig aufgeblasener Sammelbehälter die Hauptmenge des zur Untersuchung verwandten Salzes aufnahm. Der eine Schenkel war mit einer Teilung versehen, an der die Steighöhe des geschmolzenen Salzes abgelesen werden konnte. An dem anderen Schenkel war ein Einschmelzbehälter für das geschmolzene Salz angeschmolzen, dessen Abschluß gegen die

[4]) Tammann und Brunner, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **38**, 350 (1904).

[5]) Lorenz, Frei und Jabs, Z. f. phys. Chem. **61**, 468 (1908).

[6]) Arndt und Gessler, Z. f. Elektrochem. **14**, 665 (1908).

[7]) Jaeger, Z. f. anorg. u. allg Chem **101**, 1 (1917).

Kapillare des Dilatometers ein spitz zulaufender, sehr gut eingeschliffener Stopfen bildete.

Das Dilatometer wurde mit gereinigtem Quecksilber geeicht. Sein Inhalt war bis zur Nullmarke des graduierten Schenkels bei drei verschiedenen im Laufe der Arbeit verwandten Dilatometern zwischen 0,6408 und 0,8839 cm^3, ein Skalenteil begrenzte einen Rauminhalt von $9{,}280 \cdot 10^{-4}$ bis $1{,}020 \cdot 10^{-3}$ cm^3. Gut ablesbar war $^1/_{10}$ Skalenteil.

Die Bestimmung wurde in folgender Weise durchgeführt. In dem Einschmelzbehälter wurde das betreffende Salz geschmolzen, dann der Stopfen geöffnet und nach dem Herabfließen des geschmolzenen Salzes bis über die Nullmarke wieder mit dem Stopfen verschlossen. Das im Einschmelzbehälter erstarrende Salz gewährleistete einen sicheren Abschluß des Stopfens. Von 10 zu 10 Grad wurde die Steighöhe des geschmolzenen Salzes in dem mit der Skala versehenen Schenkel abgelesen. Die Beobachtungen fanden sowohl bei steigender als auch bei fallender Temperatur statt. Nach der Messung wurde das im Einschmelzbehälter befindliche Salz mit Alkohol bezw. Essigester herausgelöst. Um äußerlich das Dilatometer vom Paraffin des Temperaturbades zu befreien und es mit einer stets konstanten Wasserhaut zur Wägung zu bringen, wurde das Dilatometer zuerst mit Benzin, dann mit Alkohol und schließlich mit Wasser gewaschen, sorgfältig getrocknet und so mit Inhalt zur Wägung gebracht.

Bei der Berechnung der spezifischen Volume wurde das Gewicht des Salzes auf den luftleeren Raum reduziert und die Volumänderung des Dilatometers mit der Temperatur berücksichtigt, die pro Grad $^1/_{100}$ des Inhaltes eines Skalenteiles betrug. Eine Änderung des Inhaltes des Dilatometergefäßes mit dem hydrostatischen Druck wurde nicht beobachtet. Ebenso wurde die Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten des Glases von der Temperatur und die Volumnachwirkungen des Glases als die bei der Messung erreichbare Genauigkeit übersteigende Korrekturen vernachlässigt.

b) Die Bestimmung der Leitfähigkeit.

Zur Widerstandsbestimmung wurde die Methode von Kohlrausch[8]) mit den von Ulich[9]) angegebenen Verbesserungen verwendet, die bei Leitfähigkeitsmessungen in Lösungen[10]) gute Resultate im hiesigen Institut gegeben hatte. Die Abänderungen gegenüber der ursprünglichen Apparatur bestanden in Vereinfachungen durch Anwendung der von der Rundfunktechnik zur Verfügung gestellten Mittel. Es gelang so, alle vorkommenden Widerstände, die bei geschmolzenen Salzen fast ohne Ausnahme zwischen 20 000 und 2 000 000 Ohm lagen, sicher zu messen, ohne damit die Grenzen der Leistungsfähigkeit der Apparatur erreicht zu haben. Zur Unschädlichmachung der in den Brückenzweigen auftretenden Kapazitäten dienten zwei Drehkondensatoren von 200 und 500 cm mit Feineinstellung und mehrere Blockondensatoren von 1000 und 2000 cm, die wahlweise in die betreffenden Brückenzweige eingeschaltet werden konnten. Die Ablesung war auf dem 1 m langen gestreckten Brückendraht aus Platin-Iridium auf $^1/_{10}$ mm möglich. Das Minimum war durch Zuschaltung der Kondensatoren stets auf $^1/_{10}$ mm scharf einzugrenzen. Lag das Minimum in der Nähe der Brückenmitte, so wurde durch Kommutieren von Leitfähigkeitsgefäß und Widerstand die wahre Brückenmitte ermittelt und die Einstellwerte auf 500,0 als Brückenmitte umgerechnet. Lag das Minimum mehr als 3 cm von der Brückenmitte entfernt, so wurde unter Berücksichtigung der Brückenkorrektur aus zwei mit verschiedenen Widerständen gemessenen Leitfähigkeiten das Mittel genommen, wobei die beobachteten Abweichungen selten 1 $^0/_{00}$ überschritten. Als Vergleichswiderstände fanden Rheostaten von zusammen 301 000 Ohm Verwendung, die mit von der Phys. Techn. Reichsanstalt geeichten Normal-

---

[8]) Kohlrausch-Hollborn, „Leitvermögen der Elektrolyte" 1921.

[9]) Ulich, Z. f. phys. Chem. **115**, 377, (1925).

[10]) Walden, Ulich und Busch, Z. f. phys. Chem. **123**, 429 (1926).

widerständen verglichen und deren Fehler berücksichtigt wurden.

Als Leitfähigkeitsgefäße für geschmolzene Salze kommen im allgemeinen nur Gefäße mit hohen Zellkonstanten in Frage, da sonst die Korrekturen, die durch den Widerstand der Zuleitungen bedingt sind, prozentual bei dem geringen elektrolytischen Widerstand der Schmelze sehr ins Gewicht fallen können. Außerdem sprechen die Untersuchungen von Biltz und Klemm[11]) für die Anwendung von hohen Zellkonstanten.

Für die vorliegende Untersuchung wurde ein Kapillargefäß verwendet, wie es zuerst von Lorenz und Kalmus[12]), später von Aten[13]), Lorenz und Höchberg[14]) und anderen Autoren bei der Bestimmung der Leitfähigkeit geschmolzener Salze Verwendung gefunden hat. Das Gefäß, aus Jenaer Geräteglas 20 angefertigt, bestand aus zwei Schenkeln, die durch eine ca. 8 cm lange Kapillare von 1 mm Durchmesser in Verbindung standen. Die platinierten Platinelektroden waren so eingeschmolzen, daß ihre Oberflächen den Kapillarmündungen zugewandt waren. An die Platindrähte waren außerhalb des Gefäßes starke Kupferdrähte angeschweißt, die in Glasröhren aus dem Temperaturbade herausgeführt wurden. Während der Arbeit fanden zwei Gefäße Verwendung, deren Zellkonstanten durch wiederholte Bestimmungen unter Zugrundelegung von Kohlrauschs Leitfähigkeitswerten von KCl-Lösungen für 18° zu 895,02 und 1022,60 bestimmt wurden. Die Änderung der Zellkonstante mit der Temperatur unter Berücksichtigung des Ausdehnungskoeffizienten des Glases und des Platins betrug bei 210° 1 ‰ und wurde nur bei Messungen oberhalb 130° in Rechnung gesetzt, da sie von hier ab größer als 0,5 ‰ wurde. Eine Korrektur für die Leitfähigkeit der Glaskapillare wurde nicht berücksichtigt.

---

[11]) Biltz und Klemm, Z. f. phys. Chem. **110**, 318 (1924).

[12]) Lorenz und Kalmus, Z. f. phys. Chem. **59**, 19 (1907).

[13]) Aten, Z. f. phys. Chem. **78**, 1 (1912).

[14]) Lorenz und Höchberg, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **94**, 305 (1916).

Zur Messung wurde der eine Schenkel der Apparatur mit 2—3 g Salz beschickt, im Paraffinbade bis auf die Schmelztemperatur erhitzt, worauf das geschmolzene Salz blasenfrei Kapillare und Elektrodenräume erfüllte. Während der Messungen waren die Ausgänge beider Schenkel mit Phosphorpentoxydrohren abgeschlossen. Die Messungen wurden bei aufsteigender und absteigender Temperatur ausgeführt, ohne daß Unterschiede in den Leitfähigkeiten beobachtet werden konnten. Ebenso zeigten Messungen durch verschiedene Kristallisation hergestellter Präparate des gleichen Salzes keine Differenzen, die über 1 $^{0}/_{00}$ hinausgingen. Nach der Messung wurde das geschmolzene Salz ausgegossen, der Rest mit Alkohol herausgelöst, mit Leitfähigkeitswasser mehrmals nachgespült und dann bei erhöhter Temperatur unter langsamem Durchsaugen von staub- und feuchtigkeitsfreier Luft getrocknet.

c) Die Bestimmung der inneren Reibung.

Zur Bestimmung der inneren Reibung geschmolzener Salze wandten Foussereau[15]), später Lorenz und Kalmus[16]), Goodwin und Mailey[17]) und andere Autoren die Methode von Poiseuille an. Andere Methoden wandten Fawsitt[18]), Lorenz und Höchberg[19]), Doelter[20]) und Arndt[21]) an. Die Methode von Fawsitt beruht auf der Dämpfung schwingender Platten in geschmolzenen Salzen, während Arndt die innere Reibung durch Beobachtung der Fallgeschwindigkeit von Platinkörpern in Salzschmelzen bestimmte.

---

[15]) Foussereau, Ann. Chim. Phys. 6, **5**, 241, 317 (1885).

[16]) Lorenz und Kalmus, Z. f. phys. Chem. **59**, 254 (1907).

[17]) Goodwin und Mailey, Phys. Review **26**, 28 (1908).

[18]) Fawsitt, Proc. Roy. Soc. A. **80**, 538, 290 (1908), und Journ. Chem-Soc. **69**, 1299 (1908).

[19]) Lorenz und Höchberg, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **94**, 317 (1916).

[20]) Doelter, Wien. Akad. Ber. **114**, 529 (1905).

[21]) Arndt, Z. f. Elektrochem. **13**, 578 (1907).

Die Bestimmung der inneren Reibung der geschmolzenen Pikrate wurde nach der Ausflußmethode durchgeführt. Da sich mechanische Verunreinigungen der geschmolzenen Salze, die selbst bei sorgfältigster Arbeit durch Umkristallisation nicht zu entfernen waren, sehr störend auf die Konstanz der Durchlaufzeiten bemerkbar machten, so wurde seitlich an dem Viskosimeter ein Glasfiltergerät der Fa. Schott u. Gen. Jena (ca. 10 mm Plattendurchmesser, Plattendicke 3 mm, Korngröße 2—3) angeschmolzen, durch das die geschmolzenen Salze vor den Messungen filtriert wurden. Auf diese Weise wurde eine vollkommene Befreiung der Schmelzen von etwaigen mechanischen Verunreinigungen erzielt.

Da Viskositäten von ziemlich weit auseinanderliegenden Absolutwerten gemessen werden sollten, so erwies es sich als zweckmäßig, zwei Viskosimeter mit verschiedenem Kapillardurchmesser anfertigen zu lassen. Die Eichung der Viskosimeter wurde mit Wasser-Alkoholgemischen vorgenommen. Von der Verwendung anderer Eichflüssigkeiten wurde abgesehen, da die Viskositäten oben genannter Gemische weitgehend gesichert erschienen. Die Dichte und innere Reibung der Gemische wurde der Arbeit von Bingham und Jackson[22]) entnommen. Die Gefäßkonstanten wurden durch je vier Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen mit verschiedenen Wasser-Alkoholgemischen ermittelt. Die Konstanz der erhaltenen Werte war befriedigend, so daß von der Anbringung einer Korrektur für die kinetische Energie abgesehen wurde. Die Gefäßkonstante betrug für Viskosimeter I $1{,}830 \cdot 10^{-3}$ und für Viskosimeter II $4{,}865 \cdot 10^{-4}$. Eine Temperaturkorrektur für die Gefäßkonstante war nicht erforderlich, da sich nach dem Poiseuilleschen Gesetz[23]) die Ausdehnungskoeffizienten herausheben.

Für Viskositäten bis etwa $\eta = 0{,}1$, d. h. bei Durchlaufzeiten bis zu 60—70 Sekunden herab fand Viskosimeter I Verwendung, darunter Viskosimeter II. Da die Apparaturen

---

[22]) Bingham und Jackson, Scient. Pap. Bur. Standards. 298. Washington.

[23]) Vgl. Ostwald-Luther-Drucker, 4. Aufl. p. 267 ff.

mit 2 ccm Lösung geeicht worden waren, so wurden zu den Versuchen $(2\,d_t + a)\,g$ Salz eingewogen, wobei d_t die Dichte bei der mittleren Versuchstemperatur t und a die durch Vorversuche ermittelte Menge Salz bedeutet, die vom Glasfilter beim Filtrieren zurückbehalten wurde. Das Viskosimeter wurde dann im Temperaturbade auf Schmelztemperatur des Salzes erhitzt und nach dem Schmelzen des Salzes dieses durch das Glasfilter gesaugt. Eine Meßreihe dehnte sich über ein Temperaturgebiet von 40—50° aus. Die Niveauänderungen, hervorgerufen durch die Änderung der Dichte des Salzes bei Änderung der Meßtemperatur gegen das Niveau der mittleren Versuchstemperatur t, wurden als die erreichbare Genauigkeit überschreitende Korrektur vernachlässigt.

d) Temperaturbad und Temperatureinstellung.

Als Temperaturbad diente ein mit flüssigem Paraffin gefüllter Thermostat von ca. 9 l Inhalt mit selbsttätigem Rührwerk, der durch Gasheizung schnell auf jede gewünschte Meßtemperatur (40°—220°) gebracht werden konnte. Die Temperaturmessungen wurden mit abgekürzten, in $^1/_5$ Grad geteilten Thermometern vorgenommen, deren Fehler durch Vergleichung mit geeichten Thermometern berücksichtigt wurden, so daß bei der Temperatureinstellung der maximale Fehler kleiner als $^1/_{10}{}^0$ war.

e) Die Temperaturgrenzen der Messung.

Soweit bei den untersuchten Pikraten die Möglichkeit einer Unterkühlung bestand, wurden die Messungen auch auf die unterkühlte Schmelze ausgedehnt. Die obere Begrenzung des Meßbereichs war durch die Zersetzung der Pikrate gegeben. Nach der Zersetzung kann man die untersuchten Pikrate in zwei Gruppen teilen. Die Pikrate der quaternären Ammoniumbasen wurden oberhalb 200—220°

dunkler. Die Messungen wurden an diesem Punkt abgebrochen. Beim Abkühlen hellte sich der Farbton wieder etwas auf. Die Pikrate der mono- bis trisubstituierten Amine zeigten schon bei wesentlich tieferen Temperaturen viel weitgehendere Zersetzungserscheinungen. Die Schmelze wurde in kurzer Zeit undurchsichtig, Gasblasen entwichen, und ein deutlicher Amingeruch zeigte eine weitgehende Zersetzung an. Nach dem Erkalten erstarrten sie zu pechähnlichen Massen. Bei den ersten Anzeichen einer eintretenden Zersetzung wurden hier die Messungen abgebrochen.

Darstellung der Salze.

Bei der Darstellung der Pikrate von primären, sekundären und tertiären Aminen wurden mit Ausnahme des Methyläthylamins, das nach dem Verfahren von Hinsberg[24]) gewonnen wurde, die Amine, von Kahlbaum und soweit zugänglich als „reinst, für wissenschaftliche Zwecke" bezogen, in Wasser oder Benzol mit etwas weniger als der berechneten Menge Pikrinsäure vereinigt. Das nach dem Einengen der Lösung ausfallende Pikrat wurde aus Wasser, Alkohol, Benzol, Äthylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff oder aus Gemischen, je nach der Löslichkeit mehrmals umkristallisiert. Soweit die Salze nicht aus Benzol umkristallisiert worden waren, wurden die getrockneten und feingepulverten Salze mit heißer Benzollösung gewaschen, um etwa nicht als Pikrat gebundene Pikrinsäure zu entfernen. Getrocknet wurden die Salze im Vakuum bei erhöhter Temperatur über Phosphorpentoxyd. Die quaternären Ammoniumbasen wurden aus den entsprechenden Aminen und Alkyljodiden gewonnen. Sie wurden in alkalischer Lösung in Wasserdampfstrom von den sekundären und tertiären Aminen getrennt und mit 40 %iger Kalilauge gefällt. Die weitere Reinigung geschah entweder durch Extraktion des Jodids mit Chloroform oder durch Überführung des Jodids und der Alkalien in Chloride, Eindampfen zur

[24]) Hinsberg, A. **265**, 181 (1891) und B. **23**, 2962 (1890).

Trockene und Extrahieren mit absolutem Alkohol. Die so erhaltenen Chloride bezw. Jodide wurden durch mehrmaliges Fällen aus alkoholischer Lösung mit Äther gereinigt, und in wässriger Lösung mit Silberoxyd in die freien Ammoniumbasen überführt, die mit den berechneten Mengen Pikrinsäure vereinigt wurden. Die weitere Reinigung der so erhaltenen Pikrate der quaternären Ammoniumbasen geschah durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser, in einzelnen Fällen auch Essigester bezw. Äthylenchlorid. Getrocknet wurden die Pikrate im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei erhöhter Temperatur.

Soweit die Dichten der festen Pikrate nicht aus den Messungen von Ries[25]) zur Verfügung standen, wurden Bestimmungen nach der Schwebemethode ausgeführt.

Die Meßergebnisse.

In der Tabelle I ist eine kurze zusammenfassende Übersicht über die Meßergebnisse gegeben[26]). Die spezifischen Volume ließen sich mit weitgehendster Annäherung an die gemessenen Werte durch eine Gleichung

$$V_t = V_o (1 + at)$$

darstellen. In der ersten Spalte sind die V_o-Werte der untersuchten Pikrate eingetragen, in der zweiten die a-Werte zusammengestellt. In den beiden nächsten Spalten sind die spezifischen Leitfähigkeiten und die Werte für die innere Reibung für die Temperaturen 100°, 150° und 200° C eingetragen. Bei den Salzen ist für den Pikratrest die Bezeichnung Pi benutzt worden.

---

[25]) Ries, Z. f. Min. u. Krist. **55**, 459 (1915—20).

[26]) Eine ausführliche Mitteilung der in dieser Arbeit gewonnenen Meßreihen wird demnächst in der Zeitschrift für physikalische Chemie veröffentlicht werden.

Tabelle I.

Bezeichnung	V_0	a . 10^4	$\varkappa \cdot 10^2$ 100°	150°	200°	$\eta \cdot 10$ 100°	150°	200°
C_2H_5 NH_3 Pi	0,6798	5,355	—	1,228[27])	—	—	1,757[27])	—
C_3H_7 NH_3 Pi	0,6898	5,326	—	0,6106	—	—	3,100	—
nC_4H_9 NH_3 Pi	0,7094	5,50	—	0,5029	—	—	2,834	—
$isoC_4H_9$ NH_3 Pi	0,7016	5,84	—	0,482	—	—	3,71	—
nC_5H_{11} NH_3 Pi	0,7341	5,611	—	0,4252	—	—	2,930	—
$isoC_5H_{11}$ NH_3 Pi	0,7115	7,413	—	0,3558	—	—	3,762	—
nC_7H_{15} NH_3 Pi	0,7667	5,815	—	0,3010	—	—	2,975	—
$(CH_3)_2$ NH_2 Pi	0,6714	5,442	—	2,555[27])	—	—	1,024[27])	—
(CH_3) $(C_2H_5)NH_2$ Pi	0,6913	5,368	0,3388	1,563	—	6,622	1,413	—
$(C_2H_5)_2$ NH_2 Pi	0,7194	6,029	0,3987	1,315	—	3,203	0,9528	—
$(C_3H_7)_2$ NH_2 Pi	0,7561	6,057	0,2540	0,9122	—	5,001	1,173	—
$(isoC_5H_{11})_2$ NH_2 Pi	0,8113	7,271	0,0917	0,3999	—	7,178	1,385	—
$(C_2H_5)_3$ NH Pi	0,7485	5,969	—	1,024[27])	—	—	0,7257[27])	—
$(C_3H_7)_3$ NH Pi	0,7955	6,923	—	0,4137	—	—	0,7585	—
$(isoC_5H_{11})$ NH Pi	0,8645	7,625	—	0,1242	—	—	0,9355	—
$(CH_3)_2(C_3H_7)_2$ N Pi	0,7765	6,144	0,5477	1,765	3,610	3,547	0,9018	0,3973
$(C_2H_5)_3(C_3H_7)$ N Pi	0,7766	6,388	—	1,651	3,293	—	0,9574	0,4223
$(C_2H_5)_2(C_3H_7)_2$ N Pi	0,7843	5,967	0,5237	1,715	3,446	3,070	0,8478	0,3822
$(CH_3)(C_3H_7)_3$ N Pi	0,8007	6,061	0,4497	1,567	3,288	3,410	0,8746	0,3832
$(C_2H_5)(C_3H_7)_3$ N Pi	0,8047	6,362	0,4398	1,511	3,153	—	0,8608	0,3732
$(C_3H_7)_4$ N Pi	0,8187	6,265	—	1,398	2,946	—	0,8720	0,3714
$(isoC_5H_{11})_4$ N Pi	0,9009	6,424	0,1296	0,5962	1,428	8,121	1,517	0,5687

Auswertung der Messungen.

a) Die spezifischen Volume.

Um die Abhängigkeit der Volume der Flüssigkeiten von der Temperatur darzustellen, benutzt man im allgemeinen die Formel von Mendelejeff[28])

$$d_t = d_0 (1 - kt).$$

Besonders Walden[29]), v. Jüptner[30]) und Herz[31]) haben sich mit der Anwendbarkeit dieser Formel und den Grenzen ihrer Gültigkeit beschäftigt. Herz[32]) prüfte zu-

[27]) Die Zahlen gelten für 170° C.

[28]) Mendelejeff, Ann. Chim. Phys. 6, **2**, 271 (1884).

[29]) Walden, Z. f. phys. Chem. **65**, 129 (1908).

[30]) v. Jüptner, Z. f. Chem. **63**, 355 (1908) und **73**, 173, 343 (1910) und **80**, 299 (1912).

[31]) Herz, Z. f. phys. Chem. **85**, 632 (1903) und **97**, 381 (1921).

[32]) Herz, Z. f. phys. Chem. **98**, 98 (1921).

erst die Anwendbarkeit dieser Formel auf geschmolzene Salze an den Dichtemessungen von Jaeger (l. c.), und kam zu dem Resultat, daß die Mendelejeffsche Gleichung einer zweikonstantigen Formel kaum nachsteht und mit erster Annäherung für geschmolzene Salze gilt. In der vorliegenden Arbeit wurde zur Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Volume die Gleichung

$$V_t = V_0 (1 + at)$$

benutzt. Da sie mit der Mendelejeffschen Gleichung bis auf die Korrekturglieder $a^2 t^2 + a^3 t^3 + \ldots$ übereinstimmt, so ist von vornherein zu erwarten, daß beide Formeln die Messungen in erster Annäherung wiedergeben können. Doch zeigt sich, daß die in dieser Arbeit benutzte Gleichung sich etwas besser den gemessenen Volumen anschmiegt, so daß diese Formel als Interpolationsgleichung Verwendung fand. Sie ist bei größeren Temperaturintervallen bei den Pikraten der Mendelejeffschen Formel vorzuziehen, wenn man eine engere Anlehnung an die Messungen wünscht.

Walden (l. c.) und Herz (l. c.) wiesen auf den Zusammenhang zwischen Konstitution und der Konstanten k der Mendelejeffschen Gleichung hin. Da der hier benutzte Ausdehnungsmodulus a in erster Annäherung k parallel läuft, so lassen sich auch in dem hier zusammengetragenen Material Beziehungen zwischen a und Konstitution aufdecken. Walden zeigte, daß in homologen Reihen a mit zunehmender Komplexität der Moleküle fällt. Bei den geschmolzenen Pikraten ist mit steigendem Molekulargewicht ein Wachsen von a zu beobachten. Das Gleiche gilt für die von Walden[33]) untersuchten geschmolzenen Salze. Die Isoverbindungen entsprechen der von Herz (l. c.) aufgedeckten Gesetzmäßigkeit, daß die Isoverbindungen einen höheren Ausdehnungsmodulus als die n-Verbindungen haben. Bei den geometrischen Isomeren nimmt der Ausdehnungsmodulus verschiedene Werte an, und zwar

[33]) Walden, Bull. Acad. Pétersbourg 6, 8, 405 (1914).

ordnen sich die Verbindungen nach dem Ausdehnungsmodulus in folgende Reihen:

$$a_{di} > a_{tri} > a_{mono}$$
$$a_{di} > a_{tri} > a_{quat}$$

Die spezifischen Volume wachsen mit steigendem Molekulargewicht innerhalb der homologen Reihen gleichen Substitutionsgrades. Außerhalb der Gruppen treten vereinzelte Abweichungen auf, so zeigt das $(isoC_5H_{11})_2 NH_2Pi$ ein größeres spezifisches Volumen als das $(C_2H_5)(C_3H_7)_3NPi$. Aber im allgemeinen wird auch außerhalb den homologen Reihen die oben ausgesprochene Regelmäßigkeit bestätigt. Für die Volumvergleichung der Isomeren ist die Reduzierung auf übereinstimmende Zustände zweckmäßig, um die Wirkung der verschieden großen Ausdehnungskoeffizienten auszumerzen. Wie aus den Rechnungen von Lorenz und Herz[34]) an Hand des Jaegerschen Materials (l. c.) hervorgeht, haben die Regeln der übereinstimmenden Zustände auch für geschmolzene Salze Gültigkeit. Wählt man als reduzierte Temperatur den Schmelzpunkt, um eine Extrapolation über große Temperaturintervalle zu vermeiden, so erweisen sich die spezifischen Volume der Isoverbindungen kleiner als die der n-Verbindungen, im Gegensatz zu den Beobachtungen, die an nicht salzartigen organischen Verbindungen gemacht worden sind.

b) Die Leitfähigkeit.

In den homologen Reihen der Pikrate der primären, sekundären und tertiären Amine ist mit zunehmendem Molekulargewicht eine regelmäßige Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit vorhanden. Das Gleiche gilt für die molaren Leitfähigkeiten. Bei den Pikraten der quaternären Ammoniumbasen ist diese Regelmäßigkeit mit Ausnahme des $(C_2H_5)_2(C_3H_7)_2 NPi$ auch zu erkennen, während bei der

[34]) Lorenz und Herz, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **117**, 103 (1921).

Molekularleitfähigkeit diese Regelmäßigkeit verschwindet. Es scheinen hier die Symmetrieverhältnisse des Kations einen weitgehenden Einfluß auf die Leitfähigkeit auszuüben.

Schaltet man die Molekulargröße durch Betrachtung der isomeren Verbindungen aus, so zeigen die n-Verbindungen eine höhere Leitfähigkeit als die Isoverbindungen, ebenso wie die Messungen von Schall (l. c.) an isomeren Alkylchinoloniumtrijodiden. Diese Regelmäßigkeit geht auch aus den Messungen Bredigs[35]) in Wasser bei 25° und aus den weiter unten angeführten Messungen der Pikrate in Wasser bei 18° hervor. Die geometrisch-isomeren Verbindungen zeigen das gleiche Bild, nur scheinen die Abweichungen, die in Wasser nur wenige Prozent betragen, sich im Schmelzfluß zu potenzieren. Weiterhin kann man aus dem Vergleich der Isomeren dem Einfluß des Substitutionsgrades des Kations auf die Leitfähigkeit einen zahlenmäßigen Ausdruck geben. Das Verhältnis der Leitfähigkeiten der untersuchten Pikrate läßt sich durch folgende Beziehung wiedergeben:

$$\lambda_{tetra} : \lambda_{tri} : \lambda_{di} : \lambda_{mono} = 8 : 2 : 2{,}2 : 1.$$

Unwillkürlich drängt sich hier ein Vergleich mit den Verhältnissen in nichtwässrigen Solventien auf. Nach Walden, Ulich und Busch[39]) kann man eine von den Genannten untersuchte Gruppe von typisch binären Salzen, die sonst durchaus sich als normal erweisen, nach ihrem Verhalten in Aceton in starke und schwache Salze einteilen. Da bei der obigen Betrachtung die Wirkung des Anions auf die Stärke der Salze nicht in Rechnung gesetzt werden braucht, so tritt hier der Einfluß des Substitutionsgrades des Kations auf die Leitfähigkeit rein zutage, der in der obigen Verhältnisformel seinen Ausdruck fand. In geschmolzenem Zustande wie in Aceton zeigen die Salze der tetrasubstituierten Amine sich den Salzen der geringer

---

[35]) Bredig, Z. f. phys. Chem. **13**, 191 (1894).

[39]) Walden, Ulich und Busch, Z. f. phys. Chem. **123**, 249 (1926).

substituierten in bezug auf Leitfähigkeit weit überlegen. Die oben genannten Autoren legen der Einteilung in starke und schwache Salze die Anschauung zugrunde, daß der Dissoziationsgrad in dieser Reihenfolge abnimmt. Diesem Gedankengang folgend, würde man für die Pikrate der quaternären Ammoniumbasen in erster Annäherung vollständige Dissoziation annehmen. Die Pikrate der Amine geringeren Substitutionsgrades würden dementsprechend eine geringere Dissoziation aufweisen, wobei zwei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen sind: entweder eine wahre Dissoziation im Sinne von Arrhenius

$$Am\,H\,Pi \rightleftarrows Am\,H^+ + Pi^-$$

oder eine Solvolyse

$$Am\,H\,Pi \rightleftarrows Am + H\,Pi,$$

bei der das Salz in die nichtleitende Anhydrobase und Säure zerfällt. Daß überhaupt eine Dissoziation vorhanden ist, ergibt sich ohne weiteres aus den Leitfähigkeitsdaten. Aber auch eine Solvolyse kann aus den weiter oben besprochenen Zersetzungserscheinungen der geschmolzenen Pikrate plausibel gemacht werden.

Bei den Pikraten der primären, sekundären und tertiären Amine treten bei auffallend niedrigen Temperaturen weitgehende Zersetzungserscheinungen ein, die eine Erklärung durch das Vorhandensein freier Pikrinsäure finden würden, da diese sich oberhalb ihres Schmelzpunktes (122°) zersetzt. Da eine chemische Verunreinigung der Pikrate mit freier Pikrinsäure nicht anzunehmen ist, da der Reinigung der Salze die größte Aufmerksamkeit und Sorgfalt gewidmet wurde, so ist wahrscheinlich, daß sich im Schmelzfluß ein Solvolysengleichgewicht herausbildete, das durch den fortwährenden Zerfall der Pikrinsäure im Sinne des nach rechts gerichteten Pfeiles zu einer vollständigen Zersetzung des Pikrates führen kann. Diese Erklärung wird durch die Beobachtung wahrscheinlich gemacht, daß nach dem ersten Auftreten von Zersetzungs-

erscheinungen ein weiterer Zerfall selbst bei Abkühlung der Schmelzen nicht zu verhindern war.

Aus der Diskussion dieser Beobachtung und den Leitfähigkeitsdaten scheint folgender Schluß auf den Dissoziationszustand der geschmolzenen Salze gerechtfertigt:

Die Pikrate der quaternären Ammoniumbasen sind in erster Annäherung vollständig dissoziiert.

Die Pikrate der primären, sekundären und tertiären Amine haben einen geringeren Dissoziationsgrad. Neben dieser elektrolytischen Dissoziation ist eine Solvolyse im Sinne von

$$Am\,H\,Pi \rightleftarrows Am + H\,Pi$$

anzunehmen, über deren Solvolysengleichgewicht sich nichts aussagen läßt. Doch ist wahrscheinlich, daß das Dissoziationsgleichgewicht von bedeutend höherer Größenordnung ist als das etwa vorhandene Solvolysengleichgewicht.

Der Temperaturkoeffizient der spezifischen Leitfähigkeit ordnet sich der von Biltz[40]) aufgedeckten Gesetzmäßigkeit unter, die den Zusammenhang zwischen den Temperaturkoeffizienten und dem Absolutbetrage der spezifischen Leitfähigkeit klarstellt. Biltz zeigte durch eine Untersuchung, die er auf Lösungen, Salzschmelzen, Halbleiter, Metalle und Supraleiter ausdehnte, daß der Temperaturkoeffizient der spezifischen Leitfähigkeit in weitgehendster Weise durch den Absolutbetrag der Leitfähigkeit bestimmt ist, so daß man ihn als unabhängig von der Stoffart ansehen kann, und zwar ändert sich der Temperaturkoeffizient so, daß er bei wachsender Leitfähigkeit abnimmt, aber langsamer als die Leitfähigkeit ansteigt.

c) Die innere Reibung.

Gartenmeister[41]) zeigte, daß in homologen Reihen die Zähigkeit direkt proportional dem Quadrat des Mole-

[40]) Biltz, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **133**, 306 (1924 und Biltz und Klemm, Z. f. phys. Chem. **110**, 318 (1924).

[41]) Gartenmeister, Z. f. phys. Chem. **6**, 540 (1890).

kulargewichts ist. Kauffmann[42]) fand diese Regel bestätigt und wies andererseits an einem umfangreichen Material nach, daß der Gartenmeistersche Koeffizient auch Rückschlüsse auf die Molekularverhältnisse der betrachteten Substanz gestattet, und zwar wächst der Gartenmeistersche Koeffizient mit steigendem Assoziationsgrad. Die Gültigkeit dieser Regel für geschmolzene Salze kann man an den von Walden (l. c.) untersuchten substituierten Ammoniumnitraten nachweisen. Der aus den Werten der inneren Reibung berechnete Gartenmeistersche Koeffizient läuft in erster Annäherung dem aus der Ramsay-Shieldschen Formel berechneten Assoziationsgraden parallel. Man kann auf diese Weise ungefähr das Verhältnis der Assoziationsgrade der untersuchten Pikrate abschätzen und erhält durch Diskussion der Gartenmeisterschen Koeffizienten der isomeren Verbindungen:

$$\chi_{tetra} : \chi_{tri} : \chi_{di} : \chi_{mono} = 1 : 0{,}9 : 2{,}2 : 7.$$

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß die isomeren Pikrate der quaternären Ammoniumbasen und der tertiären Amine bei gleichem Assoziationsgrad und gleicher Temperatur eine Leitfähigkeit im Verhältnis 4 : 1 haben. Eine Erklärung dieser Erscheinung ist nur möglich durch die Annahme, die auch Lorenz[43]) für wahrscheinlich hält, daß in dem Falle der Pikrate der quaternären Ammoniumbasen eine Assoziation durch elektrostatische Anziehung, die durch die starken Ionenfelder bedingt ist, vorgetäuscht wird, während bei den Pikraten der tertiären Amine mit einer Assoziation im Sinne des starren Zusammenschlusses der Moleküle zu Molekülaggregaten zu rechnen ist.

Für die Klärung des Zusammenhanges zwischen Leitvermögen und innerer Reibung hat sich im Gebiet der Lösung das Stokes'sche Gesetz als äußerst fruchtbar erwiesen. Die Anwendbarkeit dieses Gesetzes fand ihren

---

[42]) Kauffmann, „Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution" 1920.

[43]) Lorenz, „Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, 1920.

Ausdruck einerseits in der Möglichkeit der Berechnung der Ionenbeweglichkeiten aus den durch Betrachtung der Raumerfüllung berechneten Ionenradien nach Lorenz[44]) und andererseits in der Waldenschen Regel[45]).

An Versuchen, die in Wasser und nichtwässrigen Lösungsmitteln gefundenen Gesetzmäßigkeiten auf die geschmolzenen Salze zu übertragen, hat es nicht gefehlt. Als besonders geeignet dazu wurde die Waldensche Regel gefunden. Schon 1883 wies Foussereau[46]) darauf hin, daß der spezifische Widerstand dem Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung proportional sei. Wenn sich auch im Laufe der Untersuchung herausstellte, daß das Stokes'sche Gesetz nicht erfüllt ist, so zeigten doch Walden[47]) und Lorenz (l. c.), daß es — mit der notwendigen Vorsicht — möglich sei, aus diesen Betrachtungen Schlüsse auf den Dissoziationszustand zu ziehen. Ebenso verwandte Arndt[48]) die Waldensche Regel, um mit Hilfe der Viskosität der Schmelzen die Molarleitfähigkeit zu berechnen und schloß aus dem Vergleich der gemessenen und berechneten Leitfähigkeiten auf eine vollständige Dissoziation der geschmolzenen Salze. Eine Berechnung der Leitfähigkeit mittels aus Betrachtung der Raumerfüllung gewonnenen Radien ist nicht bekannt geworden.

Die Voraussetzungen für beide Möglichkeiten der Berechnung sind

1. die Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes,
2. die vollständige Dissoziation der geschmolzenen Salze.

Da die erste Voraussetzung nicht vollständig erfüllt ist, so wird selbst bei Richtigkeit der zweiten Annahme

---

[44]) Lorenz und Posen, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **94**, 265 (1916) und besonders Lorenz, Raumerfüllung l. c.

[45]) Walden, Z. f. phys. Chem. **55**, 246 (1906) und Walden, „Leitvermögen der Elektrolyte", und Ulich, „Über die Beweglichkeit der elektrolyt. Ionen" 1926.

[46]) Foussereau, Ann. Chim. Phys. 6 **5**, 241, 317 (1773).

[47]) Walden, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **113**, 122 (1920).

[48]) Arndt, Z. f. phys. Chem. **121**, 439 (1926).

nur eine angenäherte Berechnung der Leitfähigkeit möglich sein.

Bei der Berechnung aus der Raumerfüllungszahl wurden die Ionenvolume teils von Lorenz (l. c.) übernommen, teils selbst berechnet. Als Raumerfüllungszahl ward die obere Grenze (0,74) gewählt, da mit der unteren Grenze gar keine Übereinstimmung zu erzielen war. Bei der Berechnung nach der Waldenschen Regel wurden die im zweiten Teil dieser Arbeit mitgeteilten Leitfähigkeitsdaten in Wasser von 18° C zugrunde gelegt.

Es zeigte sich, daß nur bei den Pikraten der quaternären Ammoniumbasen eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Werten zu beobachten war, die aber mit steigender Temperatur abnahm. Bei den schwachen Salzen lagen die berechneten Werte bis zu 100% über den gemessenen. Es zeigen also auch diese Berechnungen eine nicht vollständige Dissoziation der schwachen Salze an.

Es erscheint zweckmäßig, an dieser Stelle noch einmal die Gründe zusammenzufassen, welche die Annahme einer nicht vollständigen Dissoziation der schwachen Salze plausibel machen: es sind

1. Die Leitfähigkeitsdaten.
2. Die Diskussion der Zersetzungserscheinungen machte eine Solvolyse der schwachen Salze wahrscheinlich.
3. Aus der inneren Reibung kann man auf eine wirkliche Assoziation der schwachen Salze schließen.
4. Die Unmöglichkeit der Berechnung der Leitfähigkeit mit Hilfe der Raumerfüllungszahl, und
5. ebenso mit Hilfe der Waldenschen Regel verbieten die Annahme der vollständigen Dissoziation der schwachen Salze.

Die Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Leitfähigkeiten der quaternären Ammoniumbasen ist weitgehend von der Temperatur abhängig. Aus den oben beschriebenen Berechnungen geht ebenso wie aus den von Lorenz (l. c.) ausgeführten Rechnungen hervor, daß der

Temperaturkoeffizient der berechneten Leitfähigkeit größer ist als der der gemessenen. Es ergibt sich also das Bild, daß mit steigender Temperatur die gemessene Leitfähigkeit hinter der berechneten zurückbleibt, daß also das Salz nach Walden und Lorenz von einer „Überdissoziation" zu einer „Unterdissoziation" mit steigender Temperatur gelangt. In weitgehendstem Maße hängt diese Berechnung von dem verwandten Produkt $\lambda \sim \cdot \eta$ ab, so daß man für ein und dieselbe Temperatur Über- oder Unterdissoziation je nach dem verwandten Produkt ausrechnen kann. Da in Wasser nur das Li+ dem Stokes'schen Gesetz sicher gehorcht, so ist die Berechnung der Leitfähigkeit von geschmolzenen anorganischen Salzen mit der größten Willkür verbunden. Wenn auch anzunehmen ist, daß die in dieser Arbeit untersuchten Pikrate der tetrasubstituierten Amine in Wasser dem Stokes'schen Gesetz gehorchen, so bleibt trotzdem in dieser Berechnung die Willkür der Gleichsetzung des Ionenradius in Wasser mit dem Ionenradius in der Schmelze. Außerdem ist es aus thermodynamischen Gründen unwahrscheinlich, daß ein System mit steigender Temperatur Dissoziationsabnahme zeigen sollte, wenngleich auch die Annahme nicht von vornherein ausgeschlossen ist.

Auch der Ersatz des Stokes'schen Gesetzes durch die Cunningham'sche Gleichung[49]) führt zu keinem Erfolg, da die freie Weglänge der Flüssigkeitsmoleküle sich zu wenig mit der Temperatur ändert.

Es bleibt noch die Annahme der elektrodynamischen Wanderung der Ionen, d. h. die Abwälzung der Abweichungen vom Stokes'schen Gesetz auf einen fiktiven Ionenradius, da die Born'schen Rechnungen, die den Einfluß der Ladung des Ions auf seine Beweglichkeit erfassen, in ihrer jetzigen Form auf geschmolzene Salze nicht anwendungsfähig sind. Man würde damit statt durch die Walden'sche Regel Schlüsse auf eine Über- oder Unterdissoziation der geschmolzenen Salze ziehen zu wollen, denen jede sichere Basis fehlt, bis zur Durchführung der Berechnung der Ionen-

[49]) Cunningham, Proc. Roy. Soc. A. **83**, 157 (1910).

felder geschmolzener Salze einen fiktiven Radius annehmen, in dem die gesamten mit Variierung der Temperatur auftretenden Änderungen, die im Sinne der Born schen Theorie mit der Änderung der Stärke der Ionenfelder gedeutet werden, ihren Ausdruck finden.

Die geschmolzenen starken Salze können daher in erster Annäherung als vollkommen dissoziiert angesehen werden, und ihre Abweichungen vom Stokes'schen Gesetz im Sinne der elektrostatischen Wirkung der Ionenfelder erklärt; bis durch weitere Beibringung von experimentellem Material oder durch theoretische Betrachtungen Aufklärung in die bestehenden Zusammenhänge gebracht wird.

II. Leitfähigkeitsmessungen von Pikraten in Wasser bei 18° C.

Apparatur und Verfahren.

Die Messung der Widerstände wurde mit der gleichen Apparatur ausgeführt, die im ersten Teil dieser Arbeit beschrieben wurde. Das Temperaturbad bestand aus einem Wasserthermostaten mit selbsttätigem Rührwerk. Zur Temperatureinstellung wurde ein in $^1/_{10}{}^0$ geteiltes Thermometer benutzt, dessen Fehler durch Vergleichung mit einem geeichten Thermometer berücksichtigt wurden. Der Fehler der Temperatureinstellung betrug $\pm\,^1/_{100}{}^0$.

Das Leitfähigkeitswasser wurde auf folgende Weise gewonnen. Destilliertes Wasser wurde aus einer ca. 30 Liter fassenden Kupferblase mit hohem Zinnaufsatz und Zinnkühler destilliert. Der Vorlauf bestand aus ca. 10 Litern. Aus der Mittelfraktion wurden in ausgedämpften 1½ l Jenaer Geräteglaskolben in 8 Stunden ca. 1—1½ l Wasser aufgefangen. Nach 24 stündiger Durchlüftung mit kohlensäure- und ammoniakfreier Luft zeigte das Wasser, das zu den Messungen benutzt wurde, eine Leitfähigkeit, die zwischen 0,41 und $0{,}89 \cdot 10^{-6}$ lag.

Die Lösungen wurden in einem ca. 100 cm³ fassenden Quarzkölbchen bereitet. Als Leitfähigkeitsgefäß diente ein Quarzgefäß, wie es von Walden und Ulich[1]) benutzt worden war. Die Kapazität, die wiederholt mit KCl-Lösungen unter Benutzung von Kohlrauschs Leitfähigkeitswerten bestimmt wurde, betrug 0,6396. In das Leit

[1]) Walden und Ulich, Z. f. phys. Chem. **106**, 49 (1923).

fähigkeitsgefäß wurde Leitfähigkeitswasser eingewogen und die Lösungen mittels Zugabe der Stammlösung aus dem Quarzkölbchen durch geeichte Pipetten hergestellt. Es wurden Lösungen zwischen 80 und 8300 l Verdünnung gemessen. Die Meßmethode war die gleiche, wie sie bei den geschmolzenen Salzen beschrieben wurde. Von den gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten wurde die Eigenleitfähigkeit des Wassers in Abzug gebracht und danach mit Hilfe der Verdünnung die Molekularleitfähigkeit berechnet.

Die Meßergebnisse.

In der Tabelle II sind die Molekularleitfähigkeiten bei runden Konzentrationen zusammengestellt. Sie wurden graphisch für die Verdünnungen von 300 l im $\sqrt[3]{c}$-System und für die darüber liegenden Verdünnungen im $\sqrt[2]{c}$-System ermittelt. Die λ_∞-Werte sind graphisch nach dem Quadratwurzelgesetz extrapoliert.

Tabelle II.

	V = 300	1000	6000	∞
$nC_4H_9\,NH_3\,Pi$	53,47	55,04	56,21	56,93
$isoC_4H_9\,NH_3\,Pi$	53,33	54,86	55,89	56,73
$(C_2H_5)_2\,NH_2\,Pi$	53,50	55,28	56,57	57,45
$(C_3H_7)_2\,NH_2\,Pi$	47,53	49,45	50,77	51,72
$(CH_3)_4\,N\,Pi$	61,19	62,90	64,12	65,00
$(CH_3)_3\,(C_3H_7)\,N\,Pi$	53,77	55,58	56,86	57,75
$(CH_3)_2\,(C_3H_7)_2\,N\,Pi$	48,54	50,28	51,67	52,44
$(C_2H_5)_3\,(C_3H_7)\,N\,Pi$	47,40	49,11	50,42	51,33
$(C_2H_5)_2\,(C_3H_7)_2\,N\,Pi$	45,93	47,31	48,68	49,60
$(CH_3)\,(C_3H_7)_3\,N.Pi$	45,10	46,83	48,18	48,96
$(C_2H_5)\,(C_3H_7)_3\,N\,Pi$	43,72	45,57	46,92	47,83
$(C_3H_7)_4\,N\,Pi$	42,57	44,10	45,22	45,98

Tabelle III.

	l_{18^0}	$l_{18^0} \cdot \eta_{18}$	$l_{25^0} \cdot \eta_{25^0}$
$nC_4H_9\,NH_3+$	31,63	0,334	—
$isoC_4H_9\,NH_3+$	31,43	0,332	0,341
$(C_2H_5)_2\,NH_2+$	32,15	0,340	0,334

	l_{18^0}	$l_{18^0} \cdot \eta_{18^0}$	$l_{25^0} \cdot \eta_{25^0}$
$(C_3H_7)_2 NH_2+$	26,42	0,279	0,280
$(CH_3)_4 N+$	39,70	0,419	0,410
$(CH_3)_3 (C_3H_7) N+$	32,45	0,342	0,334
$(CH_3)_2 (C_3H_7)_2 N+$	27,12	0,286	—
$(C_2H_5)_3 (C_3H_7) N+$	26,03	0,275	0,271
$(C_2H_5)_2 (C_3H_7)_2 N+$	24,30	0,256	—
$(CH_3) (C_3H_7)_3 N+$	23,66	0,250	—
$(C_2H_5) (C_3H_7)_3 N+$	22,53	0,238	—
$(C_3H_7)_4 N+$	20,68	0,219	—

In Tabelle III sind die Ionenbeweglichkeiten zusammengestellt. Für die Beweglichkeit des $(C_6H_2) (NO_2)_3 O+$ wurde der Wert 25,30 bei 18° C von W a l d e n und U l i c h (l. c.) benutzt. Zum Vergleich wurden in der dritten Spalte die $l \cdot \eta_{18^0}$-Werte berechnet, denen in Spalte 4 die aus B r e d i g s (l. c.) Messungen berechneten $l \cdot \eta_{25^0}$-Werte gegenübergestellt wurden. Aus B r e d i g s Messungen wurden zu diesem Zweck die λ_∞-Werte extrapoliert und für die Beweglichkeit des Cl^- für 25° 76,30 angenommen. Dieser Wert wurde aus U l i c h „Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen", S. 17 entnommen, ebenso $\eta_{18^0} = 0{,}01056$ und $\eta_{25^0} = 0{,}00894$.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Apparaturen und die Meßverfahren zur Bestimmung der Dichte, der Leitfähigkeit und der inneren Reibung von geschmolzenen Pikraten beschrieben.
2. Es wird die Darstellung der Pikrate und die Methode ihrer Reinigung mitgeteilt.
3. Die beobachteten Zersetzungserscheinungen werden besprochen.
4. Es wird eine tabellarische Zusammenstellung der Meßresultate an 22 geschmolzenen Pikraten gegeben.
5. Die spezifischen Volume werden durch eine einkonstantige lineare Gleichung wiedergegeben und der Zusammenhang zwischen spezifischen Volumen, Ausdehnungsmodulus und Konstitution besprochen.
6. Es wird der Einfluß der Konstitution auf die Leitfähigkeit untersucht und eine Einteilung der Salze in starke und schwache gegeben.
7. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit wird untersucht.
8. Es wird ein Zusammenhang zwischen Assoziationsgrad und innerer Reibung gezeigt.
9. Die Leitfähigkeiten werden mit Hilfe der L o r e n z schen Raumerfüllungszahl und der W a l d e n schen Regel berechnet und die erhaltenen Daten im Sinne der oben ausgesprochenen Klassifikation der Salze bestätigend gefunden.

10. Der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und innerer Reibung wird diskutiert.
11. Es wird eine Methode zur Bestimmung der Leitfähigkeit in Wasser beschrieben.
12. Die Leitfähigkeit von 12 Pikraten in Wasser bei 18° C wird in Tabellenform bei runden Konzentrationen wiedergegeben und die Ionenbeweglichkeiten der Kationen berechnet.

Lebenslauf.

Ich, Emil Joachim Birr, wurde am 17. Mai 1903 in Stolp i/P. als Sohn des Architekten Emil Birr und seiner Frau Marie, geb. Schmidt, geboren. Ich besuchte die Oberrealschule zu Stolp i/P. und bestand im Februar 1922, von der mündlichen Prüfung befreit, das Abiturientenexamen. Ich wandte mich dann dem Studium der Chemie an der Universität Rostock zu, legte am 7. 3. 24 den ersten Teil des Verbandsexamens bei Herrn Prof. Dr. Walden ab, am 4. 3. 25 die organische Prüfung bei Herrn Prof. Dr. Stoermer und am 16. 6. 25 die Prüfung über anorganische und physikalische Chemie bei Herrn Prof. Dr. Walden. In den Semesterferien vom 1. 3. 25 bis 1. 5. 25 war ich in der Thyssenschen Handelsgesellschaft Mannheim-Rheinau als Analytiker tätig, von Ende Juli bis Ende Oktober 1925 in der Kaliforschungsanstalt Leopoldshall b/Staßfurt mit einer Versuchsreihe über Salzgleichgewichte beschäftigt. Nach Ablegung des Verbandsexamens hatte Herr Prof. Dr. Walden die Güte, mir das Thema für die vorliegende Arbeit zu stellen.

Am Ende dieser Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Walden, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen für das Wohlwollen und das rege Interesse, welches er dem Fortgang meiner Arbeit entgegengebracht hat. Ebenso möchte ich an dieser Stelle Herrn Privatdozent Dr. Ulich meinen herzlichsten Dank abstatten, der mir nicht nur während dieser Arbeit mit Rat und Tat zur Seite gestanden hat, sondern meinen ganzen Studiengang mit regstem Interesse verfolgte und mir weitgehende Förderung und Unterstützung angedeihen ließ.